

ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: JP10236912
Publication date: 1998-09-08
Inventor: OGURI MAKOTO; KAZAMA HIDEKI; SATO TAKESHI
Applicant: TOKUYAMA CORP
Classification:
- international: A61K6/00; A61K6/08; C09J4/00; C09J11/02;
C09J157/00
- european:
Application number: JP19970044316 19970227
Priority number(s):

Abstract of JP10236912

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive composition giving high adhesive strength both an enamel and dentin by a simple operation needing no pretreatment.

SOLUTION: This adhesive composition is composed of 100 pts.wt. of a polymerizable unsaturated monomer containing ≥ 5 wt.% acidic group-containing polymerizable unsaturated monomer of 2-methacryloyloxyethyl dihydrogen phosphate, 1,1-methacryloyloxy-1,1-undecanedicarboxylic acid, etc., 2-30 pts.wt. of a polyvalent metal ion-eluting filler, which is a polyvalent metal ion eluting filler having an average particle diameter of 0.01-5 μ m, and which has the elution amounts of polyvalent metal ion of 1-10meq/g-filler and 13-50meq/g-filler after 1min and 24hr, respectively, when 0.1g of a filler is added to 10ml of a 10wt.% maleic acid aqueous solution at 23 deg.C, 3-30 pts.wt. water, and 0.01-10 pts.wt. of polymerization initiator.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-236912

(43)公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 1 K 6/00
6/08
C 0 9 J 4/00
11/02
157/00

A 6 1 K 6/00 A
6/08 H
C 0 9 J 4/00
11/02
157/00

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 16 頁)

(21)出願番号

特願平9-44316

(22)出願日

平成9年(1997) 2月27日

(71)出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72)発明者 小栗 真

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72)発明者 風間 秀樹

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(72)発明者 佐藤 猛

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社ト
クヤマ内

(54)【発明の名称】 接着性組成物

(57)【要約】

【課題】 前処理を必要としない簡便な操作で、エナメル質、象牙質双方に高い接着強度を与える接着性組成物を提供する。

【解決手段】 2-メタクリロイルオキシエチル ジハイドロジェン フォスフェート、11-メタクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸等の酸性基含有重合性不飽和単量体を5重量%以上含む重合性不飽和単量体を100重量部、平均粒子径が0.01 μ m~5 μ mである多価金属イオン溶出性フィラーであって、23℃の10重量%マレイン酸水溶液10mlに該フィラー0.1gを加えたときの1分後及び24時間後の多価金属イオン溶出量がそれぞれ1~10meq/g-フィラー及び13~50meq/g-フィラーである多価金属イオン溶出性フィラーを2~30重量部、水を3~30重量部、及び重合開始剤を0.01~10重量部含有することを特徴とする接着性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸性基含有重合性不飽和単量体を5重量%以上含む重合性不飽和単量体を100重量部、(B) 平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ である多価金属イオン溶出性フィラーであって、 23°C の10重量%マレイン酸水溶液10mlに該フィラー0.1gを加えたときの1分後及び24時間後の多価金属イオン溶出量がそれぞれ $1\sim 10\text{meq/g-フィラー}$ 及び $13\sim 50\text{meq/g-フィラー}$ である多価金属イオン溶出性フィラーを2～30重量部、(C) 水を3～30重量部、及び(D) 重合開始剤を $0.01\sim 10$ 重量部を含んでなることを特徴とする接着性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は接着性組成物、特に歯科分野で接着材として好適に使用される接着性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】齲蝕等により損傷を受けた歯の修復には、主にコンポジットレジンと呼ばれる歯科用修復材料が用いられる。このコンポジットレジンには歯の窩洞に充填後、重合硬化して使用されることが一般的である。しかし、この材料自体は歯牙への接着性を持たないため、歯科用接着材が併用される。この接着材には、コンポジットレジンの硬化に際して発生する内部応力、即ち歯牙とコンポジットレジンとの界面に生じる引っ張り応力に打ち勝つだけの接着強度が要求される。さもないと過酷な口腔環境下での長期使用によりコンポジットレジンが脱落する可能性があるのみならず、歯牙とコンポジットレジンとの界面で隙間を生じ、そこから細菌が進入して歯髄に悪影響を与える恐れがあるためである。

【0003】歯の硬組織はエナメル質と象牙質からなり、臨床的には双方への接着が要求される。従来から使用されている歯科用接着材は、主として酸性基含有重合性不飽和単量体、重合性不飽和単量体及び重合開始剤を構成成分とするものであるが、該歯科用接着材のみを使用した場合には临床上十分な接着強度が得られない。このため、接着材塗布に先立ち歯の表面を前処理することが必要とされている。このような前処理材としては、歯の表面を脱灰する酸水溶液が一般的であり、リン酸、クエン酸、マレイン酸等の水溶液が用いられてきた。

【0004】一般に、エナメル質における接着は、酸水溶液の脱灰による粗造な表面へ接着材が浸透して硬化するというマクロな機械的嵌合であると言われているのに対し、象牙質における接着は、脱灰後に歯質表面に露出するスポンジ状のコラーゲン繊維の微細な隙間に接着材が浸透して硬化するミクロな機械的嵌合であると言われている。しかし、コラーゲン繊維への浸透はエナメル質表面ほど容易でないため、象牙質への接着強度を更に高めるためには上記の酸水溶液による処理に加え、該処理

後にさらにプライマーと呼ばれる浸透促進剤による処理が行われている。即ち、従来技術においては、エナメル質と象牙質の双方に対して良好な接着を得るためには、歯科用接着材を塗布する前に2段階の前処理が必要であり、操作が煩雑であるという問題があった。

【0005】この操作の煩雑さの軽減を目的として、特開平6-9327号公報、特開平6-24928公報等には酸水溶液の脱灰機能と象牙質プライマーの機能を併せもつプライマー組成物が開示されているが、前処理を全く要さない歯科用接着材はこれまで知られていないのが現状である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】以上の点から、本発明は、齲蝕歯等の修復において接着材塗布の前に前処理を一切必要としないで、且つエナメル質及び象牙質の双方に高い接着強度を与える歯科用接着材として好適に使用できる接着性組成物を開発することを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記技術課題を克服すべく鋭意研究を重ねた結果、酸性基含有重合性不飽和単量体を含む重合性不飽和単量体、イオン溶出性フィラー、水及び重合開始剤を含む特定の組成物を歯科用接着材として使用すれば、前処理をせずにエナメル質及び象牙質の双方に高い接着強度を与えることを見だし、本発明を提案するに至った。

【0008】即ち、本発明は、(A) 酸性基含有重合性不飽和単量体を5重量%以上含む重合性不飽和単量体（以下、単に「A成分」ともいう。）を100重量部、(B) 平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ である多価金属イオン溶出性フィラーであって、 23°C の10重量%マレイン酸水溶液10mlに該フィラー0.1gを加えたときの1分後及び24時間後の多価金属イオン溶出量がそれぞれ $1\sim 10\text{meq/g-フィラー}$ 及び $13\sim 50\text{meq/g-フィラー}$ である多価金属イオン溶出性フィラー（以下、単に「B成分」ともいう。）を2～30重量部、(C) 水（以下、単に「C成分」ともいう。）を3～30重量部、及び(D) 重合開始剤（以下、単に「D成分」ともいう。）を $0.01\sim 10$ 重量部を含んでなることを特徴とする接着性組成物である。

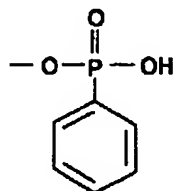
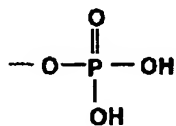
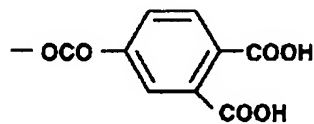
【0009】本発明の接着性組成物では、A成分及びD成分に起因するラジカル重合による接着に加えてA成分、B成分及びC成分に起因するキレート架橋による接着が併せて起こるため、特に前処理をしなくとも、歯牙（象牙質とエナメル質とに拘わらず）とコンポジットレジンとを強固に接着できるものと考えられる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明ではA成分として5重量%以上の酸性基含有重合性不飽和単量体を含む重合性不飽和単量体を使用する。

【0011】本発明のA成分で用いられる酸性基含有重

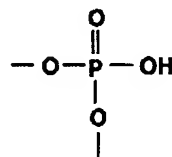
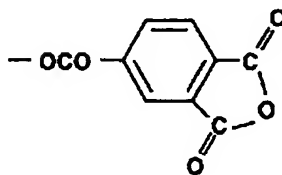
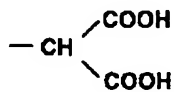
合性不飽和単量体（以下、単に「A1成分」ともいう。）は、1分子中に少なくとも1つの酸性基と少なくとも1つの重合性不飽和基を持つ化合物であれば特に限定されず、公知の化合物を用いることができる。A1成



分の化合物の分子中に存在する酸性基としては次に示すようなものが挙げられる。

【0012】

【化1】



【0013】また、A1成分の化合物の分子中に存在する重合性不飽和基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、ビニル基、アリル基、エチニル基、スチリル基のようなものが挙げられる。

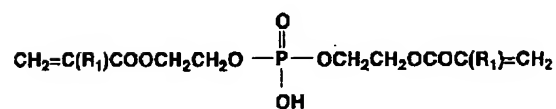
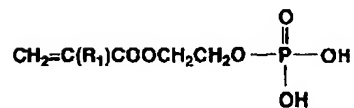
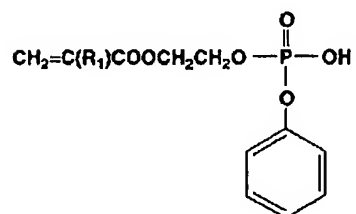
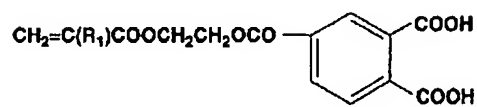
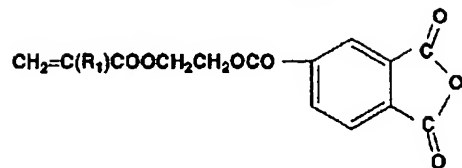
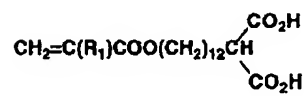
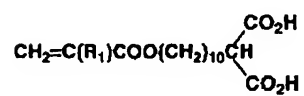
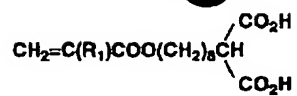
【0014】本発明で用いられるA1成分として好適に使用できる化合物を例示すれば、下記式に示す化合物の他、ビニル基に直接リン酸基が結合したビニルホスホン酸類や、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸等が挙げられる。

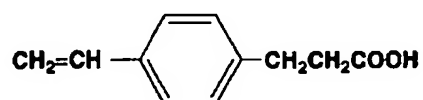
【0015】

【化2】

【0016】

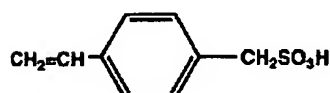
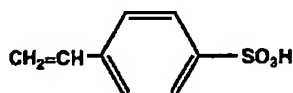
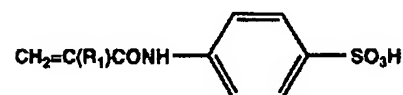
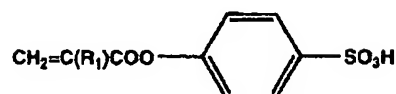
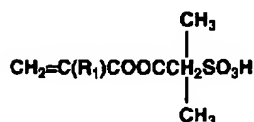
【化3】





【0018】

【化5】



【0019】但し上記化合物中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表す。これらの化合物は単独で又は二種以上を混合して用いることができるが、その中でも基- $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 、基 $(-\text{O}-)_2\text{P}(=\text{O})\text{OH}$ 等のリン酸系の基を含有している重合性不飽和単量体と1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する多価カルボキシル基含有重合性不飽和単量体を組み合わせるのが最も好ましい。このような系では、歯質の脱灰作用（主に酸性度の強いリン酸系の基を有する化合物によるものと思われる）が高いばかりでなく、本質的な結合力も高く（主に多価カルボキシル基を有する化合物によると思われる）、特に高い接着力が得られる。

【0020】また、本発明の接着性組成物を光重合に用いる場合には、A1成分は重合性不飽和基としてアクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基を有する化合物であるのが、硬化速度の

点から好ましい。

【0021】本発明のA成分で用いられるA1成分以外の重合性不飽和単量体（以下、単に「A2成分」ともいう。）は、分子中に少なくとも一つの重合性不飽和基を持つ物で有れば、公知の化合物を何等制限無く使用できる。A2成分の化合物の分子中存在する重合性不飽和基としては、前記A1成分で例示したものと同様のものが挙げられるが、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基であるのが、光重合に用いた場合の硬化速度の点から好ましい。

【0022】A2成分として好適に使用できる化合物の具体例を示すと、メチル（メタ）アクリレート（メチルアクリレート又はメチルメタアクリレートの意である。以下も同様に表記する。）、エチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2-シアノメチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリルモノ（メタ）アクリレート等のモノ（メタ）アクリレート系単量体；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシエトキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス{4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]フェニル}プロパン、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート系単量体等が挙げられる。

【0023】更に、上記（メタ）アクリレート系単量体以外の重合性不飽和単量体を混合して重合することも可能である。これらの他の重合性不飽和単量体を例示すると、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジフェニル等のフマル酸エステル化合物；スチレン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレンダイマー等のスチレン、 α -メチルスチレン誘導体；ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレート、ジアリルカーボネート、アリルジグリコールカーボネート等のアリル化合物等を挙げることができる。これらの重合性不飽和単量体は単独で又は二種以上を混合して用いることができる。

【0024】上記した重合性不飽和単量体の中でも（メ

タ) アクリレート系単量体が光重合に適しているという点で好ましい。また、疎水性の高い酸性基含有重合性不飽和単量体を用いる場合には、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の両親媒性の単量体を使用し、本接着剤の必須成分である水の分離を防ぎ、均一な組成とした方が接着力の点で好ましい。

【0025】本発明において、A成分中に占めるA1成分の割合は5重量%以上必要である。これより少ないと歯質の脱灰力が弱くなり、また、キレート架橋が不十分になり接着強度が低下する。

【0026】本発明のB成分として用いられる多価金属イオン溶出性フィラーは、上述した酸性基含有重合性不飽和単量体とキレート架橋させる為に必要であり、酸性基含有重合性不飽和単量体及び水と混合した時に多価金属イオンを溶出するものである。本発明の接着性組成物では、酸性基含有重合性不飽和単量体とキレート架橋し高い接着強度を得るために、B成分として用いられる多価金属イオン溶出性フィラーは、その多価金属イオン溶出特性(特定条件下における溶出量)が特定の範囲内にあることが重要である。

【0027】即ち、本発明のB成分の多価金属イオン溶出性フィラーは、フィラー0.1gを温度23℃、10重量%マレイン酸水溶液10ml中に浸漬した時の1分後及び24時間後に溶出した多価金属イオンの量はそれぞれ1~10meq/g-フィラー及び13~50meq/g-フィラーでなければならない。この時の多価金属イオン量は、ICP発光分光分析や原子吸光分析等で測定することができる。ここで、多価金属イオンとは、前記酸性基と結合可能な2価以上の金属イオンのことであり、代表的なものを例示すれば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛、ランタノイド等の金属イオンである。なお、上記の条件下における1分後及び24時間後の多価金属イオンの溶出量を、以下、それぞれ単に「1分間溶出イオン量」及び「24時間溶出イオン量」ともいう。

【0028】多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量が1meq/g-フィラー未満の場合には、酸性基と多価金属イオンとの架橋が十分に起こらず、硬化直後の硬化体の強度が弱いために接着強度は低下する。また、1分間溶出イオン量が10meq/g-フィラーを越える場合には、酸性基との架橋が多くなりすぎ、酸性基含有重合性不飽和単量体による歯質の脱灰が弱まる為、接着強度が低下する。また、多価金属イオン溶出性フィラーの24時間溶出イオン量が13meq/g-フィラー未満の場合には、硬化体の強度が十分に得られず接着強度及び接着耐久性が低下する。また、24時間溶出イオン量が50meq/g-フィラーを越える場合にはフィラーの大部分が溶解してしまい、硬化体の強度が弱く接着強度が低下する。

【0029】本発明で用いられるB成分の多価金属イオ

ン溶出性フィラーは、平均粒子径が0.01 μ m~5 μ mのものであり、より好ましくは0.05 μ m~3 μ m、さらに0.1 μ m~2 μ mの範囲のものが最も好ましい。粒子径が0.01 μ m未満の場合には組成物の粘度上昇や、凝集などの問題が起こる。また、粒径が5 μ mを越える場合には組成物中でフィラーの沈降が起こる。

【0030】B成分の多価金属イオン溶出性フィラーは、上記の条件を満たすものであれば特に限定されないが、好ましい例を挙げると、多価金属イオンの溶出特性が前記のようになるように制御された水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等の金属水酸化物、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物からなるもの、あるいは酸化物ガラス、フッ化物ガラス等のガラス類からなるものが挙げられる。酸化物ガラスからなるものとしてはアルミノシリケートガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス等からなるものが挙げられ、フッ化物ガラスからなるものとしてはフッ化ジルコニウムガラス等からなるものが挙げられる。

【0031】溶出特性を制御する方法は、一般に知られている方法を用いることができるが、代表的な方法としては、多価金属イオン溶出性フィラーを酸で処理することにより、フィラー表面の多価金属イオンをあらかじめ除去し、溶出特性を制御する方法が挙げられる。この方法に用いられる酸は塩酸、硝酸等の無機酸、マレイン酸、クエン酸等の有機酸など一般的に知られている酸が用いられる。酸の濃度、処理時間等は除去するイオンの量によって適宜決定すればよい。

【0032】上記多価金属イオン溶出性フィラーの中でも、溶出特性の制御を行いやすい点でガラス類からなるものが好適に用いられ、さらに硬化体強度の向上の点でアルミノシリケートガラスからなるものがより好適に、フルオロアルミノシリケートガラスからなるものが最も好適に用いられる。

【0033】多価金属イオン溶出性フィラーがガラス類からなる場合には、多価金属イオンの溶出特性は各元素の配合比で制御することができる。例えば、アルミニウム、カルシウム等の多価金属イオンの含有率を多くすればこれらの溶出量は一般に多くなるし、また、ナトリウムやリンの含有率を変えることにより多価金属イオンの溶出量を変えることもできるので、多価金属イオンの溶出特性を比較的容易に制御することができる。

【0034】B成分の原料として好適に使用できる上記のフルオロアルミノシリケートガラスは、歯科用セメント、例えば、ガラスアイオノマーセメント用として使用される公知のものが使用できる。一般に知られているフルオロアルミノシリケートガラスの組成は、イオン重量パーセントで、珪素、10~33；アルミニウム、4~30；アルカリ土類金属、5~36；アルカリ金属、0~10；リン、0.2~16；フッ素、2~40及び残

量酸素のものが好適に使用される。より好ましい組成範囲を例示すると、珪素、15～25；アルミニウム、7～20；アルカリ土類金属、8～28；アルカリ金属、0～10；リン、0.5～8；フッ素、4～40及び残量酸素である。上記アルカリ土類金属の一部又は全部をマグネシウム、ストロンチウム、バリウムで置き換えたものも好ましい。また上記アルカリ金属はナトリウムが最も一般的であるが、その一部または全部をリチウム、カリウム等で置き換えたものも好適である。更に必要に応じて、上記アルミニウムの一部をチタン、イットリウム、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、ランタン等で置き換えることも可能である。

【0035】本発明に用いられるB成分の多価金属イオン溶出性フィラーの形状は特に限定されず、通常の粉砕により得られるような粉砕形粒子、あるいは球状粒子でもよく、必要に応じて板状、繊維状等の粒子を混ぜることもできる。

【0036】本発明に用いられるB成分の添加量はA成分100重量部に対して、2～30重量部であり、2～20重量部の範囲がより好ましい。B成分の添加量が2重量部未満ではキレート架橋が不十分になり、30重量部より多い場合には接着材の粘度が増粘し、歯質とのなじみが悪くなり、いずれも接着強度が低下する原因となる。

【0037】本発明のC成分で用いられる水は、歯質の脱灰、及び酸性基含有重合性不飽和単量体と多価金属イオン溶出性フィラーとのキレート架橋の促進の為に必要である。この水は、貯蔵安定性及び医療用成分に有害な不純物を実質的に含まない蒸留水や脱イオン水が好適に使用される。

【0038】本発明に用いられるC成分である水の添加量は、A成分100重量部に対して、3～30重量部の範囲、より好ましくは5～20重量部である。C成分の添加量が3重量部未満では歯質の脱灰及びキレート架橋が不十分になり、また、30重量部より多い場合には接着材の強度が低下し、接着強度低下の原因となる。

【0039】本発明のD成分で用いられる重合開始剤はA成分に作用して重合を開始するものであれば特に限定されず、公知のものが制限無く使用できる。

【0040】このような重合開始剤は通常、化学重合開始剤と光重合開始剤に大別される。

【0041】化学重合開始剤としては有機過酸化物／アミン化合物およびバルビツール酸誘導体／第四級アンモニウムハライド／銅化合物からなるレドックス型の重合開始剤や、さらに接着強度を向上させる目的で、上記したレドックス型の重合開始剤に、前記A1成分として使用したような酸性化合物によって分解し、重合可能なラジカル種を生成することができるスルフィン酸塩類やボレート類を添加した系も好適に使用できる。また、酸素や水と反応して重合を開始する有機金属型の重合開始剤

も挙げられる。

【0042】前記有機過酸化物／アミン化合物系レドックス型重合開始剤で使用される有機過酸化物としては、 α -ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ジ α -ブチル、過酸化ジクミル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル等が挙げられる。また、該レドックス型重合開始剤で使用されるアミン化合物としては、アミノ基がアリール基に結合した第二級又は第三級アミン化合物類が好ましく、具体的に例示すると、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N,N-ジメチルアニリン、N-(2-ヒドロキシエチル)アニリン、N,N-ジ(2-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N-メチルアニリン、N-メチル-p-トルイジン等が好ましい。

【0043】前記バルビツール酸誘導体／第四級アンモニウムハライド／銅化合物からなるレドックス型の重合開始剤の具体例としては、5-ブチルバルビツール酸／ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド／アセチルアセトン銅や1-シクロヘキシル-5-メチルバルビツール酸／ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド／アセチルアセトン銅からなる系が挙げられる。

【0044】また、レドックス型の重合開始剤に添加できる上記のスルフィン酸塩類としては、ベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸リチウム、p-トルエンスルフィン酸カリウム、m-ニトロベンゼンスルフィン酸ナトリウム、p-フルオロベンゼンスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0045】また同様にレドックス型重合開始剤に添加できる上記のボレート類としては、1分子中に3個または4個のアリール基を有するアリールボレート化合物が例示される。具体的には、1分子中に3個のアリール基を有するボレート化合物としては、モノアルキルトリフェニルホウ素、モノアルキルトリ(p-クロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(p-フロロフェニル)ホウ素、モノアルキルトリ(3,5-ビストリフロロメチル)フェニルホウ素、モノアルキルトリ[3,5-ビス(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メトキシ-2-プロピル)フェニル]ホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基等)のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。また、1分子中に4個のアリール基を有するアリールボレート化合物としては、テトラフェニルホウ素、テトラキス(m-メトキシフェニル)ホウ素、テトラキス(m-メトキシフェニル)

ル) ホウ素、テトラキス(p-クロロフェニル) ホウ素、テトラキス(p-フロロフェニル) ホウ素、テトラキス(3, 5-ビストリフロロメチル) フェニルホウ素、テトラキス[3, 5-ビス(1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフロロ-2-メトキシ-2-プロピル) フェニル] ホウ素のナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩、メチルピリジニウム塩、エチルピリジニウム塩、ブチルピリジニウム塩、メチルキノリニウム塩、エチルキノリニウム塩、ブチルキノリニウム塩等が挙げられる。

【0046】上記したアリールボレートの中でも長期の保存安定性の点から特にホウ素原子に4個のアリール基が結合したテトラアリールボレート類が好適である。

【0047】さらに、有機金属型の重合開始剤としては、トリフェニルボラン、トリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物等の有機ホウ素化合物、チタノセン誘導体等が挙げられる。

【0048】D成分の重合開始剤が光重合開始剤である場合、該光重合開始剤としては、そのもの自身が光照射によって分解しラジカル種を生成する化合物や、これに重合促進剤を加えた系、さらに、色素/光酸発生剤/ボレート類、および色素/光酸発生剤/スルフィン酸塩類の3元系からなるものが挙げられる。

【0049】化合物そのもの自身が光照射にともない分解して重合可能なラジカル種を生成する化合物としては、カンファーキノン、ベンジル、 α -ナフチル、アセトナフテン、ナフトキノン、1, 4-フェナントレンキノン、3, 4-フェナントレンキノン、9, 10-フェナントレンキノン等の α -ジケトン類、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパノン-1、2-ベンジル-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1、2-ベンジル-ジエチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ペンタノン-1等の α -アミノアセトフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド誘導体等が好適に使用される。

【0050】また、上記した重合促進剤としては、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジ-n-ブチルアニリン、N, N-ジベンジルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-

-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、p-ブromo-N, N-ジメチルアニリン、m-クロロ-N, N-ジメチルアニリン、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸アミルエステル、N, N-ジメチルアンスラニックアシッドメチルエステル、N, N-ジヒドロキシエチルアニリン、N, N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジン、p-ジメチルアミノフェネチルアルコール、p-ジメチルアミノスチルベン、N, N-ジメチル-3, 5-キシリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N, N-ジメチル- α -ナフチルアミン、N, N-ジメチル- β -ナフチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジメチルヘキシルアミン、N, N-ジメチルドデシルアミン、N, N-ジメチルステアリルアミン、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2, 2'-(n-ブチルイミノ)ジエタノール等の第三級アミン類、5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等のバルビツール酸類、ドデシルメルカプタン、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)等のメルカプト化合物を挙げることができる。

【0051】上記した色素/光酸発生剤/ボレート類、または色素/光酸発生剤/スルフィン酸塩類の3元系の光重合開始剤中に使用する色素としては、クマリン系の色素が挙げられる。特に好適なクマリン系色素としては、400~500nmの可視光領域に最大波長を有するものが、歯科用途に一般的に使用される照射器に対して感度が高いので好適である。代表的なクマリン系色素を具体的に示すと、3-チエノイルクマリン、3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイルクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)クマリン、3-チエノイル-7-メトキシクマリン、7-メトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-7-メトキシクマリン、5, 7-ジメトキシ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-5, 7-ジメトキシクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5, 7-ジメトキシクマリン、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-チエノイルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-シアノベンゾイル)クマリン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジメチルアミノベンゾイル)クマリン、3-シンナモイル-7-ジエチルアミノクマリン、3-(p-ジエチルアミノシンナモイル)-7-ジエチル

ルアミノクマリン、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、3-カルボキシ-7-ジエチルアミノクマリン、3-(4-カルボキシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-10-(ベンゾチアゾイル)-11-オキソ-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシ)-3, 3'-ビスクマリン、3-(2'-ベンズイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズオキサゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(5'-フェニルチアジアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2'-ベンズチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(4-シアノ-7-ジエチルアミノ)クマリン等を挙げることができる。

【0052】上記した色素/光酸発生剤/スルフィン酸塩類またはボレート類からなる光重合開始剤に用いられる光酸発生剤は、光照射によってブレンステッド酸あるいはルイス酸を生成するものであり、色素によって可視光線照射下分解し、酸を発生するものならば公知のものが何等制限なく使用できる。該光酸発生剤としては、上記クマリン系色素とエネルギー移動を行い、可視光線照射下によって高効率に酸を発生することから、ハロメチル基置換-s-トリアジン誘導体、または、ジフェニルヨードニウム塩化合物が特に好適である。

【0053】以下、代表的なハロメチル基置換-s-トリアジン誘導体の具体例を示せば、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリブロモメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルチオフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ブromoフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(α , α , β -トリクロロエチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ

アジン、2-(p-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(o-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-ブトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等を挙げることができる。

【0054】また、ジフェニルヨードニウム塩化合物の具体例を例示すれば、ジフェニルヨードニウム、ビス(p-クロロフェニル)ヨードニウム、ジトリルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(m-ニトロフェニル)ヨードニウム、p-tert-ブチルフェニルフェニルヨードニウム、メトキシフェニルフェニルヨードニウム、p-オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウム等のクロリド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネート、トリフロロメタンスルホネート塩等が挙げられ、特に化合物の溶解性の点からテトラフルオロボレート、ヘキサフルオロフォスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘキサフルオロアンチモネートまたはトリフロロメタンスルホネート塩が好適に使用される。

【0055】スルフィン酸塩類やボレート類は、前記レドックス型の重合開始剤の項で具体的に例示されたものが同様に使用できる。

【0056】D成分としては、上記重合開始剤の中でも、操作性に優れる点から光重合開始剤の使用が好ましい。特に、色素/光酸発生剤/ボレート類の組合せ、又は色素/光酸発生剤/スルフィン酸塩類の組合せからなる光重合開始剤を使用するのが重合性の点から好ましい。

【0057】本発明で用いられるD成分の重合開始剤の添加量はA成分100重量部に対して、0.01~10重量部の範囲であり、0.1~7重量部の範囲がより好ましい。D成分の添加量が0.01重量部未満では重合が十分に進まず、また10重量部より多い場合には重合物の強度が低下する。

【0058】さらに、本発明の接着性組成物にはその性能を低下させない範囲で、有機溶媒および増粘剤等を添加することが可能である。当該有機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルメトン、ペンタノン、ヘキサノン、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメチルスルホキシド等があり、増粘剤としては、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物や高分散性シリカが例示され

る。また、紫外線吸収剤、染料、帯電防止剤、顔料、香料等の各種添加剤を必要に応じて選択して使用することができる。本発明における接着性組成物の好適な態様が例示すれば、下記(1)～(7)の様な態様が挙げられる。

【0059】(1) A1成分が、分子中にリン酸系の基又はカルボキシル基からなる酸性基、並びにアクリル基、メタクリロイル基、アクリルアミド基及びメタクリルアミド基から選ばれる少なくとも1種の重合性不飽和基を有する酸性基含有重合性不飽和単量体である本発明の接着性組成物。

【0060】(2) A1成分がリン酸系の基を含有する重合性不飽和単量体及び多価カルボキシル基を含有する重合性不飽和単量体を含んでなる酸性基含有重合性不飽和単量体であり、B成分がアルミノシリケートガラスからなる多価金属イオン溶出性フィラーであり、D成分が光重合開始剤である上記(1)の接着性組成物。

【0061】(3) A2成分がモノ(メタ)アクリレート系単量体又は多官能(メタ)アクリレート系単量体である上記(1)又は(2)の接着性組成物。

【0062】(4) A2成分として、更に両親媒性の重合性不飽和単量体を含む上記(1)～(3)のいずれかの接着性組成物。

【0063】(5) D成分が色素/光酸発生剤/スルフィン酸塩類の組み合わせからなる光重合開始剤である上記(1)～(4)の何れかの接着性組成物。

【0064】(6) D成分が色素/光酸発生剤/ボレート類の組み合わせからなる光重合開始剤である上記(1)～(4)の何れかの歯科用接着材。

【0065】(7) A成分100重量部、B成分2～20重量部、C成分5～20重量部、及びD成分0.1～7重量部を含んでなる上記(1)～(6)のいずれかの接着性組成物。

【0066】本発明における接着性組成物は、歯牙のような生体硬組織とコンポジットレジンのような重合性硬化物とを接着させるのに有効であり、特に歯科用接着材として好適に使用することができる。

【0067】本発明の接着性組成物を歯科用接着材として使用するときの包装形態は、保存安定性を損なわないことを条件に適宜決定することができる。例えば、上記色素/光酸発生剤/スルフィン酸塩類又は色素/光酸発生剤/ボレート類の組み合わせからなる3元系の光重合開始剤を用いた場合には、A1成分、A2成分及び光酸発生剤からなる液とA2成分、C成分、B成分、色素及びスルフィン酸塩類又はボレート類からなる液とに予め分けて調製し、使用直前にこの2液を混合して光照射することによって、硬化を開始させることができる。

【0068】

【発明の効果】コンポジットレジン修復用のシステムとして、本発明の接着性組成物を用いて接着することによ

り、従来行われていた煩雑な前処理が不要となり、しかも象牙質、エナメル質の双方に対して高い接着強度が得られる。

【0069】

【実施例】以下本発明を具体的に説明するために、実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらにより何等制限されるものではない。尚、実施例中に示した、略称、略号、及び接着強度測定方法については以下の通りである。

【0070】(1) 略称及び略号

〔酸性基含有重合性不飽和単量体〕

PM：2-メタクリロイルオキシエチルジハイドロジェンフォスフェート

PM2：ビス(2-メタクリロイルオキシエチル)ハイドロジェンホスフェート

MAC-10：11-メタクリロイルオキシ-1,1-ウンデカンジカルボン酸

AMPS：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸。

【0071】〔重合性不飽和単量体〕

D26E：2,2-ビス(4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル)プロパン

3G：トリエチレングリコールジメタクリレート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

MMA：メチルメタクリレート。

【0072】〔重合開始剤〕

BPO：ベンゾイルパーオキサイド

DMPT：N,N-ジメチル-p-トルイジン

CQ：カンファーキノン

DMBE：N,N-ジメチル-p-アミノ安息香酸エチル

PTSNa：p-トルエンスルフィン酸ナトリウム

TCT：2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン

CDAC：3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン

PBNa：ナトリウムテトラフェニルホウ素

A：A成分100重量部に対して、BPO1重量部及びDMPT1重量部からなる重合開始剤

B：A成分100重量部に対して、CQ0.5重量部及びDMBE1重量部からなる重合開始剤

C：A成分100重量部に対して、PTSNa1重量部、TCT1重量部及びCDAC0.01重量部からなる重合開始剤

D：A成分または重合性不飽和単量体100重量部に対して、PBNa1重量部、TCT1重量部及びCDAC0.01重量部からなる重合開始剤

E：A成分100重量部に対して、CQ0.001重量部及びDMBE0.001重量部からなる重合開始剤。

【0073】〔多価金属イオン溶出性フィラー及び多価

金属イオン非溶出性フィラー]

F-1: 製造例1で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.5\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 9meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 46meq/g-フィラー)

F-2: 製造例2で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $1.5\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 6meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 39meq/g-フィラー)

F-3: 製造例3で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.5\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 7meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 20meq/g-フィラー)

F-4: 製造例4で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.3\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 3meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 16meq/g-フィラー)

F-5: 製造例5で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.1\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 5meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 25meq/g-フィラー)

F-6: 製造例6で得た多価金属イオン非溶出性フィラー
(平均粒径: $0.5\mu\text{m}$)

F-7: 製造例7で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.3\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 20meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 69meq/g-フィラー)

F-8: 製造例8で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.5\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 4meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 6meq/g-フィラー)

F-9: 製造例9で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.5\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 9meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 71meq/g-フィラー)

F-10: 製造例10で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.5\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 0.08meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 15meq/g-フィラー)

F-11: 製造例11で得た多価金属イオン溶出性フィラー
(平均粒径: $0.5\mu\text{m}$ 、1分間溶出イオン量: 16meq/g-フィラー 、24時間溶出イオン量: 49meq/g-フィラー)。

【0074】(2) エナメル質、象牙質接着強度測定方法

屠殺後24時間以内に牛前歯を抜去し、注水下、#800のエメリーペーパーで唇面に平行になるようにエナメル質又は象牙質平面を削り出した。次にこれらの面に圧縮空気を約10秒間吹き付けて乾燥した後、この平面に直径4mmの孔のあいた両面テープを固定し、次に厚さ1.5mm、直径6mmの孔の開いたパラフィンワックスを上記円孔上に同一中心となるように固定して模擬窩洞を形成した。この模擬窩洞内に使用直前に調製した各実施例及び比較例の接着性組成物を塗布し、30秒間放置した。接着性組成物に光重合開始剤を用いた場合には可視光線照射器(トクソーパワーライト、(株)トクヤマ社製)にて30秒間光照射し接着性組成物を硬化させた。化学重合開始剤を用いた場合にはさらに2分間放置

し硬化させた。その上に歯科用コンポジットレジン(バルフィークライトポステリア、(株)トクヤマ社製)を充填し、可視光線照射器により30秒間光照射して、接着試験片を作製した。

【0075】上記接着試験片を37℃の水中に24時間浸漬した後、引っ張り試験機(オートグラフ、島津製作所製)を用いてクロスヘッドスピード 10mm/min にて引っ張り、歯牙とコンポジットレジンの引っ張り接着強度(単に「接着強度」ともいう。)を測定し、その値を初期接着強度とした。また、4℃と60℃の水に各1分間ずつ交互に浸漬させる熱サイクル試験を3000回行った後、上記と同様に引っ張り試験を行い、接着耐久性の評価を行った。

【0076】尚、各実施例および比較例においては、それぞれ同一条件で作製した4本の試験片について引っ張り接着強度を測定し、そのときの引っ張り接着強度の平均値および標準偏差(S.D.)を以て初期接着性および耐久性を評価した。

【0077】製造例1

フルオロアルミノシリケートガラス粉末(トクソーアイオノマー、トクヤマ社製)を湿式の連続型ボールミル(ニューマイミル、三井鉱山社製)を用いて平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ まで粉砕してF-1を得た。ICP発光分光分析の結果、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 9meq/g-フィラー であり、24時間溶出イオン量は 46meq/g-フィラー であった。

【0078】製造例2

フルオロアルミノシリケートガラス粉末(トクソーアイオノマー、トクヤマ社製)を湿式の連続型ボールミル(ニューマイミル、三井鉱山社製)を用いて平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ まで粉砕してF-2を得た。ICP発光分光分析の結果、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 6meq/g-フィラー であり、24時間溶出イオン量は 39meq/g-フィラー であった。

【0079】製造例3

フルオロアルミノシリケートガラス粉末(トクソーアイオノマー、トクヤマ社製)を湿式の連続型ボールミル(ニューマイミル、三井鉱山社製)を用いて平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ まで粉砕し、その後粉末1gに対して、20gの0.5N塩酸でフィラー表面を40分間処理しF-3を得た。ICP発光分光分析の結果、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 7meq/g-フィラー であり、24時間溶出イオン量は 20meq/g-フィラー であった。

【0080】製造例4

二酸化珪素60.1g、水晶石17.4g、フッ化アルミニウム14.0g、水酸化アルミニウム58.5g、リン酸カルシウム2水和物17.2g、酸化ランタン81.5gを乳鉢で均一に混合し、1400℃で40分間熔融し透明なガラスを得た。そのガラスを湿式の連続型

ボールミル（ニューマイミル、三井鉱山社製）で平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ まで粉砕しF-4を得た。ICP発光分光分析の結果、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 3meq/g -フィラーであり、24時間溶出イオン量は 16meq/g -フィラーであった。

【0081】製造例5

メタノール 250ml 中にテトラエチルシリケート $10.4.2\text{g}$ と 0.1N 塩酸 9g を加え室温で1時間攪拌し溶液（ア）を得た。次にエタノール 250ml 中に、アルミニウムエチルアセテートジイソプロポキシド 205.7g と溶液（ア）を加え溶液（イ）を得た。さらに、水 750ml 、メタノール 750ml 中に溶液（イ）を 1.8ml/min の速度で滴下し、白色の固体を得た。この固体を濾過して取り出した後 100°C で1晩乾燥、 800°C で1時間焼成し 46g の白色粉末を得た。この粉末にフッ化アンモニウム 6.3g を加え混合した後、 600°C で1時間焼成しF-5を得た。この粉末は球状で平均粒子径は $0.1\mu\text{m}$ であった。また、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 5meq/g -フィラーであり、24時間溶出イオン量は 25meq/g -フィラーであった。

【0082】製造例6

多価金属イオン非溶出性の石英ガラスを湿式の連続型ボールミル（ニューマイミル、三井鉱山社製）で平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ まで粉砕してF-6を得た。

【0083】製造例7

二酸化珪素 60.1g 、氷晶石 10.5g 、フッ化アルミニウム 9.2g 、水酸化アルミニウム 66.3g 、リン酸カルシウム2水和物 17.2g 、フッ化カルシウム 14.1g を乳鉢で均一に混合し、 1400°C で40分間熔融し透明なガラスを得た。そのガラスを湿式の連続型ボールミル（ニューマイミル、三井鉱山社製）で平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ まで粉砕しF-7を得た。また、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 20meq/g -フィラーであり、24時間溶出イオン量は 69meq/g -フィラーであった。

製造例8

フルオロアルミノシリケートガラス粉末（トクソーアイオノマー、トクヤマ社製）を湿式の連続型ボールミル（ニューマイミル、三井鉱山社製）を用いて平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ まで粉砕し、その後粉末 1g に対して、 50g の 0.5N 塩酸でフィラー表面を60分間処理しF-8を得た。ICP発光分光分析の結果、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 4meq/g -フィラーであり、24時間溶出イオン量は 6meq/g -フィラーであった。

【0084】製造例9

フルオロアルミノシリケートガラス粉末（トクソーアイオノマー、トクヤマ社製）を湿式の連続型ボールミル（ニューマイミル、三井鉱山社製）を用いて平均粒径

$0.5\mu\text{m}$ まで粉砕し、その後粉末 1g に対して、 20g の 1N 塩酸でフィラー表面を20分間処理しF-9を得た。ICP発光分光分析の結果、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 9meq/g -フィラーであり、24時間溶出イオン量は 71meq/g -フィラーであった。

【0085】製造例10

フルオロアルミノシリケートガラス粉末（トクソーアイオノマー、トクヤマ社製）を湿式の連続型ボールミル（ニューマイミル、三井鉱山社製）を用いて平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ まで粉砕し、その後粉末 1g に対して、 50g の 1N 塩酸でフィラー表面を30分間処理しF-10を得た。ICP発光分光分析の結果、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 0.08meq/g -フィラーであり、24時間溶出イオン量は 15meq/g -フィラーであった。

【0086】製造例11

F-7の粉末 1g に対して、 20g の 0.5N 塩酸でフィラー表面を15分間処理しF-11を得た。ICP発光分光分析の結果、この多価金属イオン溶出性フィラーの1分間溶出イオン量は 16meq/g -フィラーであり、24時間溶出イオン量は 49meq/g -フィラーであった。

【0087】実施例1

1g のPM、 1g のPM2、 3.6g のD26E、 2.4g の3G及び 0.1g のTCTからなる液と、 2g のHEMA、 1g のF-1フィラー、 2g の水、 0.1g のPBNA及び 0.001g のCDACからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。上述した方法で接着試験を行った結果、初期接着強度はエナメル質に対して 21.1MPa 、象牙質に対して 16.3MPa 、接着耐久性はエナメル質に対して 20.9MPa 、象牙質に対して 16.1MPa の値を示した。

【0088】実施例2

実施例1と同様に表1に示す組成で接着性組成物を調製し、接着強度を測定した結果、初期接着強度はエナメル質に対して 21.7MPa 、象牙質に対して 18.7MPa 、接着耐久性はエナメル質に対して 22.0MPa 、象牙質に対して 17.1MPa の値を示した。

【0089】実施例3

2g のPM、 2g のPM2、 6g のMAC-10及び 0.1g のTCTからなる液と、 1g のF-1フィラー、 1.5g の水、 0.1g のPBNA及び 0.001g のCDACからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。初期接着強度はエナメル質に対して 18.0MPa 、象牙質に対して 15.0MPa 、接着耐久性はエナメル質に対して 16.5MPa 、象牙質に対して 14.0MPa の値を示した。

【0090】実施例4

1 gのAMPS、4 gのD26E、1 gの3G及び0.1 gのTCTからなる液と、3 gのHEMA、1 gのMMA、1 gのF-1フィラー、2 gの水、0.1 gのPBNa及び0.001 gのCDACからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。初期接着強度はエナメル質に対して19.3 MPa、象牙質に対して14.4 MPa、接着耐久性はエナメル質に対して19.4 MPa、象牙質に対して15.0 MPaの値を示した。

【0091】実施例1～4は酸性基含有重合性不飽和単量体の種類と添加量を検討した例であり、いずれもエナメル質、象牙質双方に高い初期接着強度及び接着耐久性を示した。

【0092】実施例5

2 gのPM2、1 gのMAC-10、3 gのD26E及び0.1 gのTCTからなる液と、3 gのHEMA、1 gのMMA、1 gのF-1フィラー、1.5 gの水、0.1 gのPBNa及び0.001 gのCDACからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。初期接着強度はエナメル質に対して21.5 MPa、象牙質に対して17.4 MPa、接着耐久性はエナメル質に対して16.5 MPa、象牙質に対して14.0 MPaの値を示した。

【0093】実施例6～12

実施例5と同様に表1に示す組成で接着性組成物を調製し接着強度を測定した。結果を表1に示した。

【0094】実施例6～12はイオン溶出性フィラーの種類及び添加量を検討した例であり、いずれもエナメル質、象牙質双方に高い初期接着強度及び接着耐久性を示した。

【0095】実施例13～15

実施例5と同様に表1に示す組成で接着性組成物を調製し接着強度を測定した。結果を表1に示した。

【0096】実施例13～15は水の添加量を検討した例であり、いずれもエナメル質、象牙質双方に高い初期接着強度及び接着耐久性を示した。

【0097】実施例16

2 gのPM2、1 gのMAC-10、3 gのD26E、2 gの3G、及び0.1 gのBPOからなる液と、2 gのHEMA、1 gのF-1フィラー、2 gの水、0.1 gのDMPTからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。初期接着強度はエナメル質に対して14.9 MPa、象牙質に対して11.9 MPa、接着耐久性はエナメル質に対して15.2 MPa、象牙質に対して12.0 MPaの値を示した。

【0098】実施例17

2 gのPM2、1 gのMAC-10、3 gのD26E、2 gの3G、及び0.05 gのCQからなる液と、2 gのHEMA、1 gのF-1フィラー、2 gの水、0.1

gのDMBEからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。初期接着強度はエナメル質に対して15.1 MPa、象牙質に対して12.5 MPa、接着耐久性はエナメル質に対して14.8 MPa、象牙質に対して12.0 MPaの値を示した。

【0099】実施例18

2 gのPM2、1 gのMAC-10、3 gのD26E、2 gの3G、及び0.1 gのTCTからなる液と、2 gのHEMA、1 gのF-1フィラー、2 gの水、0.1 gのPTSNa、0.001 gのCDACからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。接着強度はエナメル質に対して20.5 MPa、象牙質に対して16.8 MPa、接着耐久性はエナメル質に対して20.1 MPa、象牙質に対して16.8 MPaの値を示した。

【0100】実施例16は化学重合型の重合開始剤、実施例17、18は光重合型の重合開始剤を検討した例であり、いずれもエナメル質、象牙質双方に高い初期接着強度及び接着耐久性を示した。

【0101】比較例1

4.2 gのD26E、2.8 gの3G及び0.1 gのTCTからなる液と、3 gのHEMA、1 gのF-1フィラー、1.5 gの水、0.1 gのPBNa及び0.001 gのCDACからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。接着強度はエナメル質に対して0 MPa、象牙質に対して1.4 MPaであった。酸性基含有重合性不飽和単量体を添加しない例であり、歯質の脱灰及び接着材のキレート架橋が起こらないため、接着強度が低下した。

【0102】比較例2～7

実施例5と同様に表2に示す組成で接着性組成物を調製し接着強度を測定した。結果を表2に示した。F-6は多価金属イオンを溶出しないフィラーである為、接着材のキレート架橋がなく、接着強度は低下した。反対にF-7は1分後、24時間後の溶出量が多すぎるため、酸性基含有重合性不飽和単量体とのキレート架橋が早く歯質の脱灰が弱まり、また硬化体の強度も低下し接着強度が低下した。F-8、F-9は24時間イオン溶出量が少ないまたは多すぎるフィラーであり、キレート架橋の不足または硬化体強度の低下により接着耐久性が低下した。F-10、F-11は1分間イオン溶出量が少ないまたは多すぎるフィラーであり、キレート架橋の不足または歯質脱灰の低下により接着強度が低下した。

【0103】比較例8 実施例5と同様に表2に示す組成で接着性組成物を調製し接着強度を測定した。結果を表2に示した。フィラーを過剰に添加した例であり、接着材の粘度が高くなり歯質とのなじみが悪く接着強度は低下した。

【0104】比較例9、10 実施例5と同様に表2に示

す組成で接着性組成物を調製し接着強度を測定した。結果を表2に示した。比較例9は水の添加量が少ない為、歯質の脱灰及びキレート架橋が不十分になり接着強度は低下した。比較例10は水の添加量が多すぎる例であり、接着材自体の強度が弱くなり接着強度は低下した。

【0105】比較例11 2gのPM2、1gのMAC-10、3gのD26E及び0.0001gのCQからなる液と、3gのHEMA、1gのMMA、1gのF-1

フィラー、1.5gの水及び0.0001gのDMBEからなる液をあらかじめ調製し、使用直前にこの2液を混合して接着性組成物とした。接着強度はエナメル質、象牙質ともに0MPaであった。重合開始剤の添加量が少なく、接着性組成物の重合が不十分のため接着強度は低下した。

【0106】

【表1】

表 1

表 施 例 No.	A成分（重量部）								B成分 （重量部）	C成分 （重量部）	D成分	引っ張り接着強度 MPa（S.D.）			
	A 1成分		A 2成分									初 期		耐 久 性	
	PM	PN2	MAC-10	AMPS	D26E	3 G	HEMA	MMA				エナメル質	象牙質	エナメル質	象牙質
1	10	10	-	-	36	24	20	-	F-1：10	20	D	21.1（2.1）	16.3（1.9）	20.9（3.1）	16.1（1.8）
2	-	20	10	-	30	20	20	-	F-1：10	20	D	21.7（2.5）	18.7（1.5）	22.0（2.0）	17.1（2.2）
3	20	20	60	-	-	-	-	-	F-1：10	15	D	18.0（3.4）	15.0（2.6）	16.5（3.5）	14.0（2.9）
4	-	-	-	10	40	10	30	10	F-1：10	20	D	19.3（2.2）	14.4（2.3）	19.4（2.6）	15.0（3.3）
5	-	20	10	-	30	-	30	10	F-1：10	15	D	21.5（3.1）	17.4（2.2）	20.1（2.4）	16.9（2.9）
6	-	20	10	-	30	-	30	10	F-2：10	15	D	22.3（2.3）	18.0（2.9）	22.9（3.4）	18.1（2.8）
7	-	20	10	-	30	-	30	10	F-3：10	15	D	22.5（3.0）	17.8（2.6）	22.0（2.7）	17.7（2.0）
8	-	20	10	-	30	-	30	10	F-4：10	15	D	21.9（2.4）	18.3（2.8）	22.5（3.5）	18.0（3.2）
9	-	20	10	-	30	-	30	10	F-5：10	15	D	21.6（1.9）	18.0（2.2）	23.4（2.7）	17.0（2.3）
10	-	20	10	-	30	-	30	10	F-1：3	15	D	20.7（2.8）	17.5（1.8）	18.2（2.1）	15.4（3.0）
11	-	20	10	-	30	-	30	10	F-1：18	15	D	22.4（3.2）	17.7（2.0）	22.6（3.1）	16.9（2.1）
12	-	20	10	-	30	-	30	10	F-1：25	15	D	21.3（2.3）	17.1（3.1）	20.3（1.9）	16.5（2.4）
13	-	20	10	-	30	-	30	10	F-1：10	5	D	20.5（2.9）	18.5（1.5）	18.3（1.9）	16.9（3.0）
14	-	20	10	-	30	-	30	10	F-1：10	10	D	20.9（3.1）	18.0（1.8）	22.6（3.7）	18.6（2.7）
15	-	20	10	-	30	-	30	10	F-1：10	25	D	21.6（2.7）	17.9（2.7）	18.7（2.6）	16.0（2.4）
16	-	20	10	-	30	20	20	-	F-1：10	20	A	14.9（2.1）	11.9（1.9）	15.2（2.3）	12.0（2.2）
17	-	20	10	-	30	20	20	-	F-1：10	20	B	15.1（3.0）	12.5（2.0）	14.8（2.8）	12.0（2.6）
18	-	20	10	-	30	20	20	-	F-1：10	20	C	20.5（2.7）	16.8（2.1）	20.1（3.0）	16.8（3.6）

【0107】

【表2】

表 2

比較 例 NO.	A成分（重量部）								B成分 又は 他のフラー （重量部）	C成分 （重量部）	D成分	引っ張り接着強度 MPa（S.D.）			
	A1成分				A2成分							初 期		耐久性	
	PM	PM2	NAC-10	AMPS	D26E	3G	HEMA	MMA				エナメル質	象牙質	エナメル質	象牙質
1	—	—	—	—	42	28	30	—	F-1:10	15	D	0	1.4 (1.0)	0	0
2	—	20	10	—	30	—	30	10	F-6:10	15	D	7.6 (1.1)	6.8 (2.0)	1.2 (1.5)	2.0 (1.9)
3	—	20	10	—	30	—	30	10	F-7:10	15	D	4.5 (2.1)	10.1 (2.3)	4.4 (2.4)	9.5 (2.1)
4	—	20	10	—	30	—	30	10	F-8:10	15	D	18.9 (2.8)	16.6 (2.6)	1.4 (2.2)	1.8 (1.7)
5	—	20	10	—	30	—	30	10	F-9:10	15	D	17.0 (3.1)	16.1 (2.7)	3.2 (1.7)	4.0 (3.0)
6	—	20	10	—	30	—	30	10	F-10:10	15	D	7.8 (2.3)	7.2 (2.4)	6.9 (2.1)	6.8 (2.5)
7	—	20	10	—	30	—	30	10	F-11:10	15	D	4.7 (2.9)	11.3 (2.1)	4.5 (2.7)	9.8 (2.6)
8	—	20	10	—	30	—	30	10	F-1:50	15	D	6.7 (2.9)	5.5 (3.0)	5.8 (3.3)	5.1 (2.6)
9	—	20	10	—	30	—	30	10	F-1:10	1	D	9.1 (1.9)	10.1 (2.2)	8.8 (2.8)	9.8 (1.7)
10	—	20	10	—	30	—	30	10	F-1:10	35	D	7.6 (2.4)	5.7 (2.9)	3.1 (1.5)	2.2 (1.9)
11	—	20	10	—	30	—	30	10	F-1:10	15	E	0	0	0	0